

FORMATION OF THIN FILM

Publication number: JP10251840

Publication date: 1998-09-22

Inventor: OKAZAKI NAOTO; OTANI SATOSHI; MURAKAMI HIROSHI; HIRATSUKA HARUO; OGATA KIYOSHI

Applicant: NISSIN ELECTRIC CO LTD

Classification:

- international: **B23B27/14; C23C14/24; C23C14/58; B23B27/14; C23C14/24; C23C14/58;** (IPC1-7): C23C14/24; B23B27/14; C23C14/58

- european:

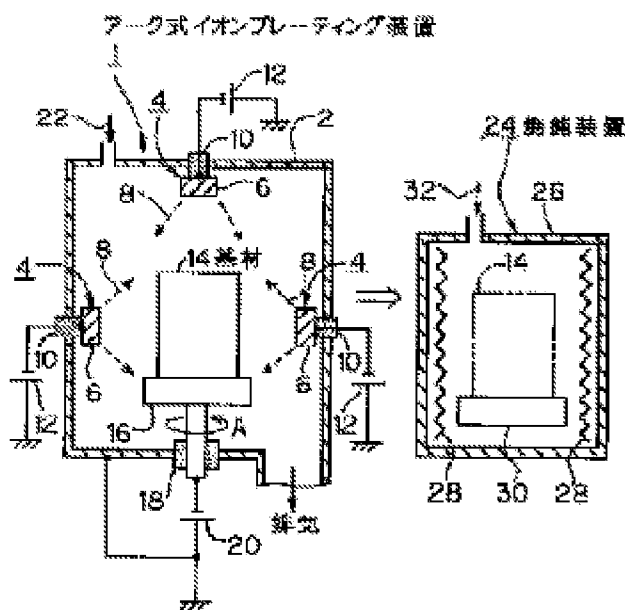
Application number: JP19970082043 19970313

Priority number(s): JP19970082043 19970313

Abstract of JP10251840

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the damage of the acute part of a substrate and to provide the method for forming a thin film good in the surface roughness and adhesion.

SOLUTION: This method for forming a thin film is provided with a bombarding stage, a film forming stage and an annealing stage. In the bombarding stage, the ion of a cathode substance contained in the cathode substance 8 vaporized from an arc vaporization source 4 is injected into a substrate 14 applied with a negative bias voltage in a treating vessel 2, hence the substrate surface is cleaned, and the substrate 14 is heated to ≤ 450 deg.C. In the film forming stage, a compd. thin film is formed on the surface of the bombarded substrate 14 as the result of the reaction between the cathode substance ion and a reactive gas 22 by using the arc vaporization source 4 in the vessel 2. In the annealing stage, the substrate 14 coated with the film is heated to 700-950 deg.C by a heater 28 in an inert gas atmosphere at ≥ 10 Torr in an annealing vessel 26.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-251840

(43)公開日 平成10年(1998)9月22日

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号

C 2 3 C 14/24

B 2 3 B 27/14

C 2 3 C 14/58

F I

C 2 3 C 14/24

B 2 3 B 27/14

C 2 3 C 14/58

F

A

A

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-82043

(22)出願日 平成9年(1997)3月13日

(71)出願人 000003942

日新電機株式会社

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

(72)発明者 岡崎 尚登

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日

新電機株式会社内

(72)発明者 大谷 聡

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日

新電機株式会社内

(72)発明者 村上 浩

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日

新電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 山本 恵二

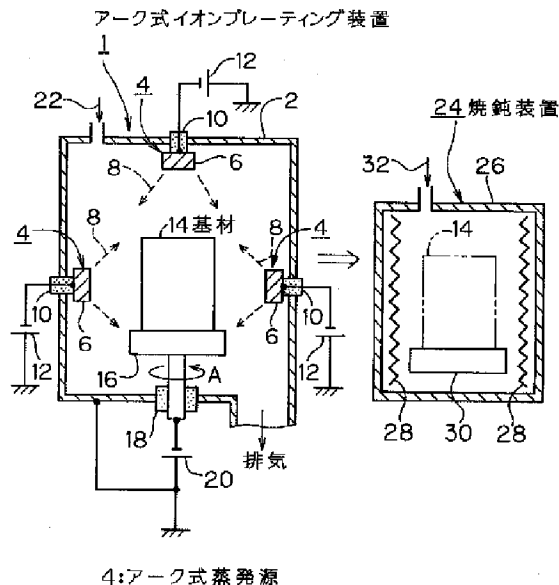
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 薄膜形成方法

(57)【要約】

【課題】 基材の尖鋭部の損傷を抑えると共に、面粗度および密着性の良好な薄膜を形成することができる方法を提供する。

【解決手段】 この薄膜形成方法は、ボンバード工程と、成膜工程と、焼鈍工程とを備えている。ボンバード工程では、処理容器2内において、アーク式蒸発源4から蒸発させる陰極物質8中に含まれている陰極物質イオンを、負バイアス電圧を印加した基材14に入射させることによって、基材表面の清浄化および基材14の450℃以下の加熱を行う。成膜工程では、ボンバード工程後の基材14の表面に、上記処理容器2内において上記アーク式蒸発源4を用いて、上記陰極物質イオンと反応性ガス22とが反応して成る化合物薄膜を形成する。焼鈍工程では、焼鈍容器26内において10 Torr以上の不活性ガス雰囲気中で、成膜工程後の基材14をヒータ28によって700℃～950℃に加熱する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アーク放電によって陰極を溶解させて陰極物質を蒸発させるアーク式蒸発源を用いて、基材に負のバイアス電圧を印加した状態で、前記陰極物質中に含まれている陰極物質イオンを基材に入射させて、当該陰極物質イオンによる基材表面の清浄化および基材の450℃以下の加熱を行うボンバード工程と、前記アーク式蒸発源を用い、前記陰極物質イオンと反応する反応性ガス雰囲気中において、前記基材に0または負のバイアス電圧を印加した状態で、前記ボンバード工程後の基材の表面に、前記陰極物質イオンと前記反応性ガスとが反応して成る化合物薄膜を形成する成膜工程と、圧力が10Torr以上の不活性ガス雰囲気中において、加熱手段によって、前記成膜工程後の基材を700℃～950℃に加熱する焼鈍工程とを備えることを特徴とする薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、アーク式蒸発源を用いたアーク式イオンプレーティング法によって、工具等の基材の表面に化合物薄膜を形成する薄膜形成方法に関し、より具体的には、基材の尖鋭部の損傷を抑えると共に面粗度および密着性の良好な薄膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】工具、金型、機械部品等の耐摩耗性、耐食性等を向上させるために、それらの基材の表面に、耐摩耗性、耐食性等に優れた化合物薄膜（具体的にはセラミックス薄膜）を形成することが従来から行われている。

【0003】そのための薄膜形成方法の内でも、アーク放電によって陰極を溶解させて陰極物質を蒸発させるアーク式蒸発源を用いて、このアーク式蒸発源で発生させた陰極物質イオンを電界によって基材に引き込んで基材の表面に薄膜を形成する方法は、アーク式イオンプレーティング法と呼ばれ、膜の密着性が良い、成膜速度が大きい等の利点を有しており、現在広く利用されている。膜の密着性が良いのは、前記陰極物質中に含まれている陰極物質イオンを、負バイアス電圧等による電界によって基材に引き込んで衝突させることができるからである。成膜速度が大きいのは、アーク放電を利用して陰極を溶解させるからである。

【0004】その場合、成膜の直前に通常は、アーク式蒸発源で発生させた陰極物質イオンによるボンバードによって基材の清浄化（クリーニング）および加熱を行い、それによって膜の密着性を高めることが行われている。

【0005】その場合、特開昭62-10266号公報に開示されているように、例えば高速度工具鋼から成る

ドリル、エンドミルのように鋭利な刃先を有する工具等への成膜の場合は、バイアス電圧による電界が工具等の刃先に集中し、この電界によって陰極物質イオンも刃先に集中して入射するため、ボンバード時間を長くすると、刃先を損傷する度合いが大きく、これを避けるためにヒータで450℃程度まで補助的に基材の加熱を行い、ボンバードの時間を短くすることが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが近年は、超硬合金が基材の材料として用いられることが多くなり、超硬合金に密着性良く成膜するためには、成膜の際の基材をより高温に、具体的には650℃程度以上にまで加熱する必要がある。

【0007】ところが、ボンバードや成膜は真空状態で行われるため、基材への熱の伝導は輻射のみとなり、ヒータで基材を650℃程度以上まで加熱するのは極めて困難であり、やはりヒータ加熱とボンバードとを併用した加熱にならざるを得ない。そのために従来は、例えば図4に示すように、まずヒータで基材を450℃程度まで予備的に加熱しておき、その後ボンバードによって基材を650℃程度まで加熱し、その後成膜を行う、という方法が採られていた。

【0008】ところが、ボンバードは、反応性ガスを用いずに、純然たる真空中または低圧の（例えば 1×10^{-3} Torr程度の）不活性ガス雰囲気中で行われるため、アーク式蒸発源の陰極からドロップレットと呼ばれる粗大な陰極粒子が発生しやすく、しかもボンバードによって基材を450℃から650℃程度にまで加熱するためにはボンバード時間がかなり長く（図4の例では約8分）かかるため、その間に基材に多くのドロップレットが入射して付着し、膜の面粗度が悪化する（即ち膜表面の平滑性が悪化する）という問題がある。

【0009】また、ボンバード時間が長くなるぶん、前述したように、工具等の刃先に電界が集中する時間が長くなるので、刃先がある程度損傷することが余儀なくされていた。刃先以外の基材の尖鋭部についても同様である。

【0010】このようなドロップレットの付着や尖鋭部の損傷は、膜の欠けを誘発し、その寿命を短くしてしまう。

【0011】そこでこの発明は、基材の尖鋭部の損傷を抑えると共に、面粗度および密着性の良好な薄膜を形成することができる方法を提供することを主たる目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】この発明の薄膜形成方法は、アーク放電によって陰極を溶解させて陰極物質を蒸発させるアーク式蒸発源を用いて、基材に負のバイアス電圧を印加した状態で、前記陰極物質中に含まれている

陰極物質イオンを基材に入射させて、当該陰極物質イオンによる基材表面の清浄化および基材の450℃以下の加熱を行うボンバード工程と、前記アーク式蒸発源を用い、前記陰極物質イオンと反応する反応性ガス雰囲気中において、前記基材に0または負のバイアス電圧を印加した状態で、前記ボンバード工程後の基材の表面に、前記陰極物質イオンと前記反応性ガスとが反応して成る化合物薄膜を形成する成膜工程と、圧力が10 Torr以上の不活性ガス雰囲気中において、加熱手段によって、前記成膜工程後の基材を700℃～950℃に加熱する焼鈍工程とを備えることを特徴としている。

【0013】上記方法によれば、ボンバード工程時の基材加熱温度を450℃以下にするので、図4に示した従来法に比べてボンバード時間を短くすることができる。例えば図3に示すように約3分で済む。その結果、基材の尖鋭部への電界集中時間が短くなるので、基材の尖鋭部の損傷を抑えることができる。更に、基材へのドロップレット入射時間が短くなるので、図3に示すように基材に付着するドロップレットの量が少なくなり、従って次の成膜工程で形成される膜の面粗度も良好になる。

【0014】ボンバード工程時の基材加熱温度を上記のように450℃以下にすると、そのままでは、膜の密着性が低くなるけれども、焼鈍工程を設けて、成膜後の基材を700℃～950℃で焼鈍することによって、図2にも示すように、膜の密着性が向上する。これは、焼鈍によって、膜の内部応力が緩和される結果であると考えられる。しかも、焼鈍を圧力が10 Torr以上の不活性ガス雰囲気中で行うので、輻射に加えて対流による加熱が可能であり、加熱手段によって基材を上記温度にまで加熱することも容易である。例えば、上記700℃～950℃の加熱を15分程度以下で行うことができる。また、不活性ガス雰囲気中で焼鈍を行うので、膜表面の酸化防止にもなる。この焼鈍時の圧力は、10 Torr以上であれば対流加熱を有効に利用することができるので上限は特にないが、圧力容器を用いずに済む等の理由から1気圧(760 Torr)以下が現実的であり、従って10 Torr～760 Torrが好ましい。

【0015】図2は、焼鈍温度を変えて膜の密着強度(ここではスクラッチ強度で評価した)を測定した結果を示す。焼鈍温度が600℃以下では密着強度は低い。600℃を超えると密着強度は向上し始め、約900℃で最高点となる。それよりも高い温度では密着強度は却って低下する。これは、焼鈍時に膜中の熱歪みが大きくなって膜に亀裂が生じるからである。図4に示した従来法で得られる密着強度(約60 N)を図2中に点線で示したが、700℃～950℃の範囲内の焼鈍でこれを上回る密着強度が得られた。その内でも、図2から分かるように、約800℃～900℃程度の焼鈍温度がより好ましいと言える。

【0016】

【発明の実施の形態】図1は、この発明に係る薄膜形成方法を実施する装置の一例を示す断面図である。この装置は、前述したボンバード工程および成膜工程を実施するアーク式イオンプレーティング装置1と、前述した焼鈍工程を実施する焼鈍装置24とから成るが、両者を一体にした装置を用いても良い。

【0017】アーク式イオンプレーティング装置1は、図示しない真空排気装置によって真空排気される処理容器2を備えている。この処理容器2内には、ガス22(例えば反応性ガス)が導入される。

【0018】処理容器2内には、所望の基材14を保持するホルダ16が設けられている。このホルダ16には、直流のバイアス電源20から、例えば数百V～1000V程度の負のバイアス電圧が印加される。18は絶縁物である。基材14に対する処理の均一性を高めるために、ホルダ16およびその上の基材14を矢印Aのように回転させるようにしても良い。

【0019】処理容器2の壁面には、ホルダ16上の基材14に向くように、1台以上の(図示例では3台であるが、これに限らない)アーク式蒸発源4が取り付けられている。各アーク式蒸発源4は、絶縁物10によって処理容器2から絶縁された陰極6を有しており、この陰極6とこの例では陽極を兼ねる処理容器2との間のアーク放電によって陰極6を溶解させて陰極物質8を蒸発させる。12は直流のアーク電源である。陰極6としては通常は金属が用いられる。上記陰極物質8には、特開昭63-18056号公報にも記載されているように、それがイオン化された陰極物質イオン(例えば金属イオン)も含まれている。

【0020】焼鈍装置24は、焼鈍容器26を有しており、その中には不活性ガス32が、焼鈍容器26内の圧力が10 Torr～760 Torrになるように導入される。焼鈍容器26内には、基材14を保持するホルダ30、およびこのホルダ30上の基材14を700℃～950℃に加熱する加熱手段の一例としてのヒータ28が設けられている。

【0021】上記のような装置を用いた処理の一例を示すと、ホルダ16に基材14として、超硬合金から成るエンドミルを複数個保持した。また各アーク式蒸発源4の陰極6としてチタン(Ti)を用いた。

【0022】そして、まずボンバード工程を行うために、処理容器2内を 1×10^{-5} Torr以下の圧力に真空排気した後、バイアス電源20からホルダ16を通じて基材14に1000Vのバイアス電圧を印加した。その状態で、各アーク式蒸発源4の陰極6と処理容器2との間にアーク電源12からアーク電圧を印加し、トリガ(図示省略)を用いて、各陰極6と処理容器2との間にアーク放電を発生させた。このときのアーク電流を各々60Aに設定した。これによって、各陰極6から陰極物質8を蒸発させてそれに含まれている陰極物質イオン

(この例ではチタンイオン)を基材14に入射させて、基材14に対してボンバードを行い、基材表面の清浄化を行うと共に基材14を450℃まで加熱した。この間のボンバード時間は約3分であった。

【0023】引き続いて、成膜工程を行うために、バイアス電源20から基材14に印加するバイアス電圧を-200Vに下げ、処理容器2内に反応性ガス22として窒素ガスを100sccm導入し、処理容器2内の圧力を20mTorrに設定した。また各アーク式蒸発源4におけるアーク電流を80Aとし、その状態で20分間成膜を行い、基材14の表面に、陰極物質8(Ti)と反応性ガス(N₂)とが反応して成る窒化チタン(TiN)薄膜を形成した。

【0024】その後、焼鈍工程を行うために、この例では、処理容器2内を大気圧状態に戻し、成膜後の基材1

4を焼鈍容器26内に移し、焼鈍容器26内に不活性ガス32としてアルゴンガスを導入し、焼鈍容器26内の空気をこのアルゴンガスで置換した後、焼鈍容器26内のガス圧を700Torrに設定し、ヒータ28によって基材14を900℃まで加熱し、15分間焼鈍を行った。

【0025】これら一連の処理条件および当該処理によって得られたTiN膜の特性を表1にまとめて示す。比較例として、図4に示した従来法による処理条件および当該処理によって得られたTiN膜の特性も示す。膜の面粗度は、膜表面の平均粗さRa(μm)で評価した。膜の密着強度は、スクラッチ試験によるスクラッチ強度(N)で評価した。

【0026】

【表1】

		比較例	実施例
処理条件	ヒータでの予備加熱	450℃	無し
	ボンバード加熱	650℃	450℃
	ボンバード時間	8分	3分
	焼鈍温度	無し	900℃
	焼鈍時間	無し	15分
結果	膜の面粗度(平均粗さRa)	0.2μm	0.08μm
	刃先の損傷	見られる	殆ど見られない
	膜の密着強度(スクラッチ強度)	60N	90N

【0027】このように、実施例の方法によれば、刃先の損傷を抑えつつ、面粗度および密着性の良好な膜を形成することができた。

【0028】なお、上記ボンバード工程、成膜工程および焼鈍工程を、同一の容器、例えば処理容器2内で行うようにしても良い。

【0029】陰極6の材質は、上記例のTiに限定されるものでなく、工業的に用いられる他の多くの材質、例えばTiAlやCr等でも良い。これに合わせて、成膜時に処理容器2内に導入する反応性ガスの種類も適宜選択すれば良い。

【0030】ボンバード時に処理容器2内にガス22として、Ar等の不活性ガスや窒素ガスを導入しても良い。

【0031】アーク式蒸発源4の陰極6の前面付近には、陰極物質イオンの集まった正電位のクラウドが形成

され、基材14のバイアス電圧が0Vであっても、この正電位による電位差によって陰極物質イオンが基材14に向けて加速されるので、成膜時に基材14に印加するバイアス電圧は0Vでも良い。

【0032】

【発明の効果】以上のようにこの発明によれば、ボンバード工程時の基材加熱温度を450℃以下にすることで、ボンバード時間を短くすることができ、その結果、基材の尖鋭部への電界集中時間を短くして基材の尖鋭部の損傷を抑えることができると共に、基材へのドロップレット入射時間が短くなって基材に付着するドロップレットの量が少なくなるので、膜の面粗度が向上する。更に、成膜後の基材を700℃～950℃で焼鈍することによって、膜の密着性も向上する。これらによって、例えば、耐久性が高く、しかも切削面仕上り等の切削性能の高い工具等を製作することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る薄膜形成方法を実施する装置の一例を示す断面図である。

【図2】基材の焼鈍温度と膜の密着強度との関係を測定した結果の一例を示す図である。

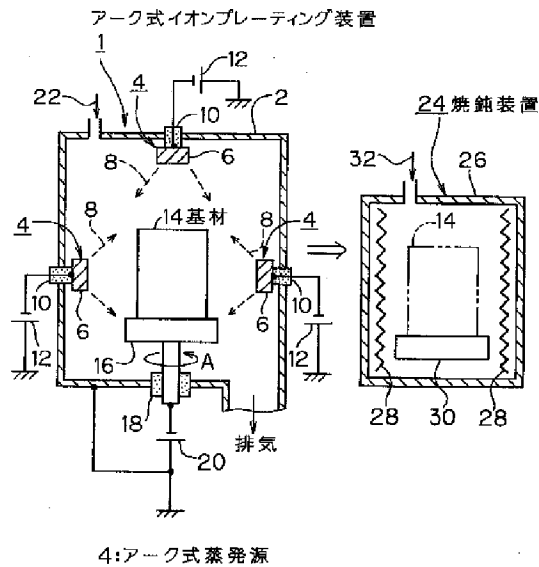
【図3】この発明に係る薄膜形成方法における処理時間と基材温度および積算ドロップレット密度との関係を測定した結果の一例を示す図である。

【図4】従来例の薄膜形成方法における処理時間と基材温度および積算ドロップレット密度との関係を測定した結果の一例を示す図である。

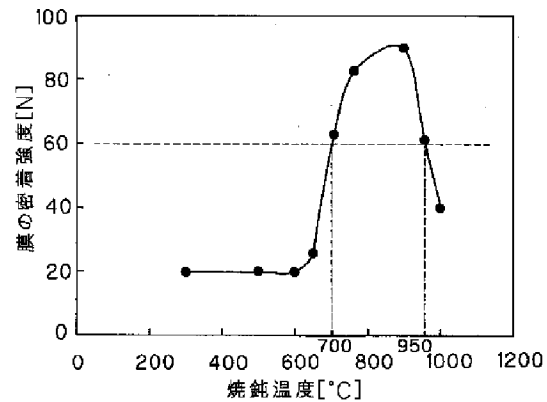
【符号の説明】

- 1 アーク式イオンプレーティング装置
- 2 処理容器
- 4 アーク式蒸発源
- 6 陰極
- 8 陰極物質
- 14 基材
- 20 バイアス電源
- 22 ガス
- 24 焼鈍装置
- 26 焼鈍容器
- 28 ヒータ（加熱手段）
- 32 不活性ガス

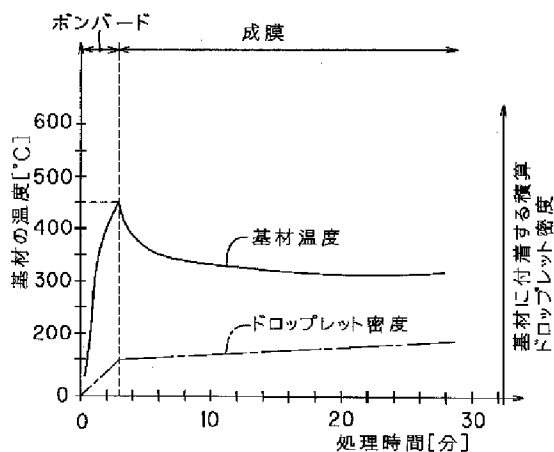
【図1】



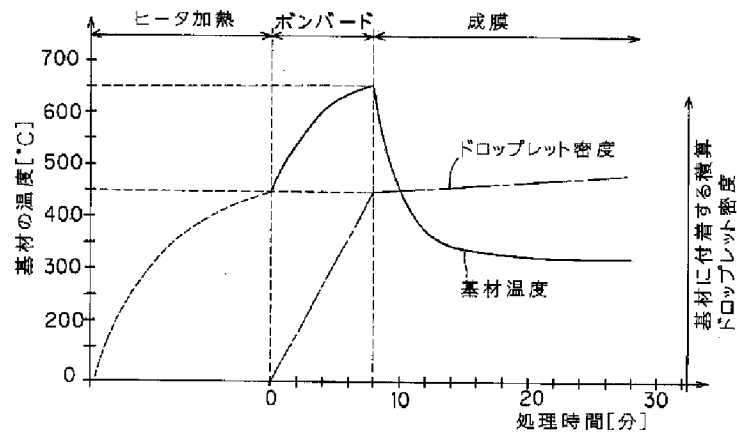
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 平塚 治男

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日
新電機株式会社内

(72)発明者 緒方 潔

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日
新電機株式会社内